

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Patent Publication (A)

(11) Patent Number: 2001-243988 (P2001-243988A)

(43) KOHYO Publication Date: September 7, 2001

5 (51) Int.Cl.⁷ ID Symbol FI Theme Code (Reference)

H01M 10/40 H01M 10/40 B 5H021

2/16 2/16 P 5H029

Request for Examination: Not Requested

Number of Claims: 5 OL (Total Number of Pages: 8)

10 (21) Application Number: 2000-56020 (P2000-56020)

(22) Filing Date: February 28, 2000

(71) Applicant: 000003964

NITTO DENKO CORPORATION

1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki, Osaka

15 (72) Inventor:

Hidehiro UETANI

c/o NITTO DENKO CORPORATION

1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki, Osaka

(72) Inventor:

Keisuke KII

c/o NITTO DENKO CORPORATION

20

1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki, Osaka

(74) Attorney:

100079120

Itsuro MAKINO, Patent Attorney

Continue to the last page

Continued from the front page

(72) Inventor: Takashi YAMAMURA
c/o NITTO DENKO CORPORATION
1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki, Osaka

5

File Forming Term (Reference)

5H021 EE04 HH06

5H029 AJ12 AK03 AL07 AM00 AM03

AM07 EJ12 HJ14

10

2001-243988

(54) [Title of the invention]

Film-like electrolyte

(57) [Abstract]

5 [Problem]

To provide a film-like electrolyte that can be handled ordinarily as a non-leaking solid electrolyte and that, when heated, displays a shutdown function, and to provide a battery that incorporates such film-like electrolyte as a separator.

10 [Means of Solution]

A film-like electrolyte is provided, characterized in being obtained by infiltrating a gel of a reversible sol-gel-like electrolyte composition comprising a reversible gelling agent, an electrolyte salt, and a solvent for the electrolyte salt, in a porous membrane comprising a resin the pores of which become closed upon heating. In the present invention is also provided a battery comprising a separator and a pair of opposing electrodes arranged with this separator therebetween, wherein this separator is the above film-like electrolyte.

[Claims]

20 [Claim 1]

A film-like electrolyte characterized in being obtained by supporting a gel of a reversible sol-gel-like electrolyte composition comprising a reversible gelling agent, an electrolyte salt, and a solvent for the electrolyte salt, in a porous membrane comprising a resin the pores of which become closed upon heating.

[Claim 2]

The film-like electrolyte according to claim 1, wherein the reversible gelling agent is an oil gelling agent.

[Claim 3]

5 The film-like electrolyte according to claim 1, wherein the reversible sol-gel-like electrolyte composition turns into a sol at a temperature of 50°C or higher, and the porous membrane comprises a resin the pores of which close, when heated at a temperature of 100 to 160°C.

[Claim 4]

10 A separator for batteries comprising the film-like electrolyte according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 5]

15 A battery comprising a separator and a pair of opposing electrodes arranged with the separator therebetween, wherein the separator is a separator according to claim 4.

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Industrial Application]

20 The present invention relates to a film-like electrolyte comprised of a porous membrane supporting a gel of a reversible sol-gel-like electrolyte composition, and more particularly to a film-like electrolyte that can be suitably used as a separator in batteries having shutdown function.

[0002] [Prior Art]

25 Solid electrolytes widely used in electrochemical elements in recent years are substances in a solid state having high ionic conductivity; of those substances, high molecular-weight solid

electrolytes using high molecular-weight solid substances have recently attracted particular attention as electrolytes for next-generation lithium secondary batteries, for which research is actively being carried out all over the world. Compared with conventional electrolyte solutions, such high molecular-weight solid electrolytes do not presumably cause liquid leakage and can be made into thin films, etc., with a high degree of liberty as to the shape that they can adopt.

[0003] Conventional nonaqueous high molecular-weight solid electrolytes have however problems such as a markedly low electrical conductivity, as compared with that of electrolyte solutions. For example, nonaqueous high molecular-weight solid electrolytes obtained by complexing an electrolyte salt with a polymer material such as a chain polymer (e.g., polyethylene glycol or polypropylene glycol, etc.), or a comb-type polymer such as polyphosphazene or the like, are conventionally known, but none have yet been found having an electrical conductivity exceeding 10^{-3} S/cm at room temperature.

[0004] In recent days, practical use of various nonaqueous gel electrolytes has been studied and a nonaqueous gel electrolyte having an electrical conductivity of 10^{-3} S/cm or more, which is close to that of an electrolyte solution, has been proposed. Such a gel electrolyte is a material wherein an electrolyte salt is dissolved in a gel formed from a polymer material and a nonaqueous organic solvent, and can be obtained by dissolving the electrolyte salt, together with the polymer material or a precursor thereof, in the organic solvent and then solidifying (gelling) the resulting solution.

[0005] Incidentally, lithium ion batteries using

conventional electrolyte solutions have a so-called shutdown function, on safety grounds, whereby a separator preventing short circuits between the positive and the negative electrode loses ionic permeability when heated. That is, when for instance the battery experiences an external short or an internal short caused by conductive extraneous matter, there occurs a large current flow within a very short time that increases the internal temperature of the battery; when the temperature of the battery is or over a predetermined value, the above shutdown function stems the current flow by causing the separator to lose ionic permeability, curbing thereby further heating of the battery.

[0006] Herein, when the ambient temperature rises, the ionic conductivity of the above-mentioned solid electrolytes and gel-like electrolytes becomes higher; thus, if a short circuit occurs then in the battery, causing the internal temperature to rise as explained above, the current flows with additional ease, so that the heating of the battery not only cannot be suppressed, but is accelerated, resulting in a malfunction.

[0007] Therefore, film-like electrolytes have been proposed in which a solid electrolyte is supported in a porous membrane made of synthetic resin that melts upon heating, whereby the pores thereof become closed. In such film-like electrolytes, however, a solid electrolyte occupies the pores, also upon heating; as a result, the resin cannot flow even after melting, whereby the pores do not become completely closed, which disables the shutdown function. Accordingly, conventional film-like electrolytes cannot

prevent thermal runaway in the battery when internal shorts or the like occur.

[0008] [Problem to be Solved by the Invention]

Thus, an object of the present invention is to solve the above-described problems of conventional solid electrolytes; the present invention was perfected based on the finding that a film-like electrolyte in which the gel of a reversible sol-gel-like electrolyte composition is supported in a porous membrane that melts upon heating, whereby the pores thereof become closed, can be handled ordinarily as a non-leaking solid electrolyte and, when heated, can display a shutdown function through melting, closure of the pores, and loss of ionic conductivity.

[0009] A further object of the present invention is to provide a film-like electrolyte having shutdown function, and a battery that incorporates such a film-like electrolyte as a separator.

[0010] [Means for Solving the Problem]

The present invention provides a film-like electrolyte characterized in being obtained by supporting a gel of a reversible sol-gel-like electrolyte composition comprising a reversible gelling agent, an electrolyte salt, and a solvent for the electrolyte salt, in a porous membrane comprising a resin the pores of which become closed upon heating.

[0011] The present invention further provides a battery comprising a pair of electrodes arranged opposite each other with a separator disposed therebetween, wherein the separator comprises the film-like electrolyte.

[0012] [Embodiment of the Invention]

The film-like electrolyte of the present invention is a porous membrane comprising a resin and supporting a gel of a reversible sol-gel-like electrolyte composition, the pores whereof become closed upon heating.

[0013] The reversible sol-gel-like electrolyte composition according to the present invention comprises a reversible gelling agent, an electrolyte salt, and a solvent for the electrolyte salt, i.e. a solvent for dissolving the electrolyte salt, or a nonaqueous (organic) solvent. The reversible gelling agent is thus a substance that can impart reversible sol-gel transition ability to an electrolyte solution when compounded with an electrolyte solution of an electrolyte dissolved in a solvent.

[0014] In the present invention, the term "reversible gelling agent" refers to a substance which forms a uniform solution when a composition obtained by blending the reversible gelling agent with a solution of an electrolyte salt dissolved therein, preferably a solution of a nonaqueous organic solvent (i.e., a nonaqueous electrolyte solution), is heated to a temperature higher than room temperature (25°C), for example but not limited thereto, 50°C or more, preferably 50 to 100°C, and which reversibly forms a gel composition when this solution is cooled to room temperature (25°C); in principle, these are substances that can reversibly conduct association and dissociation, or mobilization and immobilization, according to the variation of temperature, pressure or the like; useful substances herein are, for example, substances which can reversibly carry out the above

association and dissociation, or mobilization and immobilization, by intermolecular or intramolecular interactions, such as hydrogen bonds, coordinate bonds or van der Waals forces.

[0015] According to the present invention, preferred examples of the reversible gelling agent used include polymers or oligomers which are soluble in a solvent within a temperature region higher than room temperature (25°C) but solidify at room temperature, reversibly forming a gel composition, in particular polymers or oligomers each having in a molecule thereof a polar group such as an ether group or a hydroxyl group, and in the nonaqueous electrolyte solution system, a group of substances known as oil gelling agents.

[0016] Examples of polymers having in a molecule thereof a polar group such as an ether group or a hydroxyl group include for instance polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyethylene propylene glycol and polyvinyl alcohol.

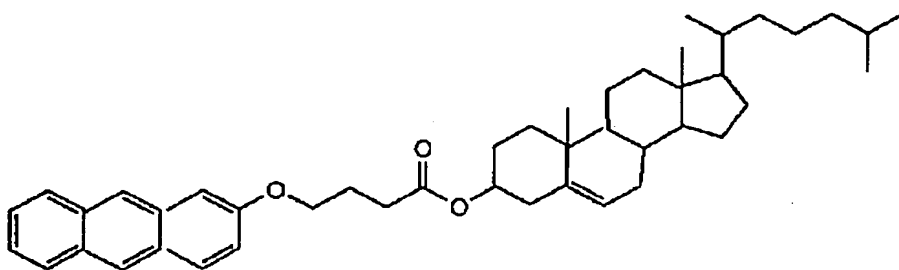
[0017] The oil gelling agent, of which various kinds are already known, is a chemical which can solidify the whole oil into a gel by the addition thereof in a small amount as, for example, described in "Kobunshi Kako (Polymer Processing), 45(1), 21-26(1996)".

[0018] In the present invention, no particular limitation is imposed on the oil gelling agent insofar as it is known as an oil gelling agent, and thus any oil gelling agent can be used; preferred specific examples thereof include for instance 12-hydroxystearic acid, N-lauroyl-L-glutamic acid- α,γ -bis-n-butylamide, 1,2,3,4-dibenzylidene-D-sorbitol, tribenzylidene sorbitol, aluminum dialkylphosphate, 2,3-

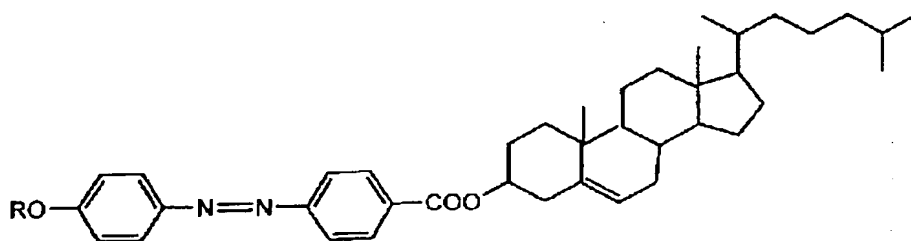
bis-n-hexadecyloxyanthracene,
cyclohexanetricarboxamide,

trialkyl-cis-1,3,5-

[0019] (Formula 1)



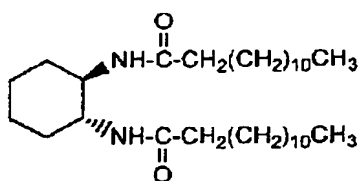
(1)



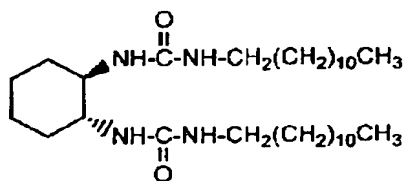
(2)

5 [0020] cholesterol derivatives represented by the above
formula,

[0021] (Formula 2)



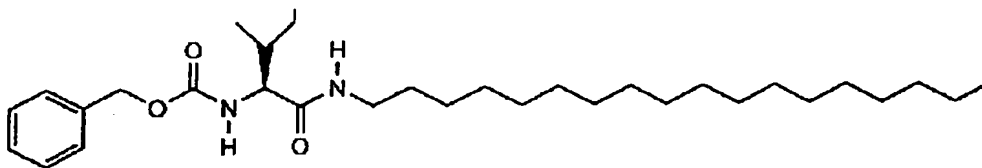
(3)



(4)

[0022] cyclohexanediamine derivatives represented by the above formula,

[0023] (Formula 3)



(5)

5 [0024] and allophanate derivatives represented by the above formula.

[0025] Examples of the electrolyte salt used in the present invention include salts containing, as a cationic component, a hydrogen ion, an ion of an alkali metal such as lithium, sodium or potassium, an ion of an alkaline earth metal such as calcium or strontium, or a tertiary or quaternary ammonium ion and, as an anionic component, an inorganic acid such as hydrochloric acid, nitric acid, phosphoric acid, sulfuric acid, tetrafluoroboric acid, hydrofluoric acid, hexafluorophosphoric acid or perchloric acid, or an organic acid
10 such as an organic carboxylic acid, a fluorine-substituted organic carboxylic acid, an organic sulfonic acid or a fluorine-substituted organic sulfonic acid. Of those, electrolyte salts containing as a cationic component an alkali metal ion are preferably used.

[0026] Specific examples of such an electrolyte salt
20 containing an alkali metal ion as a cationic component include alkali metal perchlorates such as lithium perchlorate, sodium perchlorate and potassium perchlorate; alkali metal tetrafluoroborates such as lithium tetrafluoroborate, sodium tetrafluoroborate and potassium

tetrafluoroborate, alkali metal hexafluorophosphates such as lithium hexafluorophosphate and potassium hexafluorophosphate, alkali metal trifluoroacetates such as lithium trifluoroacetate and alkali metal trifluoromethanesulfonates such as lithium trifluoromethanesulfonate.

5 [0027] In the present invention, the nonaqueous organic solvent for the electrolyte salt is appropriately selected without particular limitation insofar as it dissolves therein the electrolyte salt used; examples thereof include cyclic esters such as ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate and γ -butyrolactone; ethers such as tetrahydrofuran and dimethoxyethane; 10 chain esters such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate, among others. The foregoing can be used alone or as mixtures of 2 or more thereof.

 [0028] In the present invention, the amount of the 15 reversible gelling agent is appropriately determined depending not only on the nature thereof, but also on the electrolyte salt or solvent used, with a view of forming from this mixture a desired reversible sol-gel-like electrolyte composition; ordinarily, the amount of reversible gelling agent ranges from 0.1 to 20wt% relative to the 20 obtained reversible sol-gel-like electrolyte composition. The amount of electrolyte salt is appropriately determined depending not only on the nature thereof, but also on the reversible gelling agent or solvent used, and ordinarily ranges from 1 to 20wt% relative to the obtained reversible sol-gel-like electrolyte composition.

25 [0029] In the reversible sol-gel-like electrolyte composition used in the present invention, an electrolyte salt and a

reversible gelling agent can be added to the above-mentioned solvent; the mixture is then heated for instance at a temperature of 50°C or higher, to yield a homogenous solution (a sol), which is then cooled to room temperature (25°C) to form a gel.

5 [0030] Specifically, the reversible sol-gel-like electrolyte composition used in the present invention is a gel at room temperature (25°C) that can become a sol through heating from 50°C to about 100°C, such that the transition between sol and gel is reversible. The reversible sol-gel-like electrolyte composition is formed in a sol state, but through gelling can be arbitrarily formed into either state.

10 [0031] In the present invention, therefore, a porous membrane comprising a resin that melts upon heating, whereby the pores thereof become closed, is impregnated with such a reversible sol-gel-like electrolyte composition in the sol state, which upon cooling to room temperature (25°C) turns into a gel, enabling thereby a film-like electrolyte to become fixed to the porous membrane.

15 [0032] The properties that the porous membrane used in the present invention should have depend on the use of the obtained film-like electrolyte, but when used for instance as a solid electrolyte in a lithium ion battery, the film thickness thereof ranges preferably from 10 to 200 μm. A thickness of the porous membrane below 10 μm results in insufficient strength, which may give rise to internal shorts; on the other hand, a thickness above 200 μm entails a larger distance between electrodes and thus a larger internal resistance of the battery.

25 In the present invention, the porous membrane is impregnated with reversible sol-gel-like electrolyte composition in the sol state that is

then cooled into a gel state; accordingly, a large average diameter of the pores may not result in the electrolyte leaking from the porous membrane, but an excessively large average pore diameter may cause the electrode material to destroy the gel-like electrolyte, with the likelihood of internal shorts occurring as a result; on the other hand, if the pores are too small, the interior of the porous membrane might not be able to be sufficiently impregnated with the gel-like electrolyte. Therefore, the average diameter of the pores of the porous membrane ranges preferably from 0.01 to 5 μm .

[0033] Also, if the piercing strength of the porous membrane is too small, the latter may not withstand the pressure of the electrodes, with internal shorts occurring as a result; thus, the porous membrane has preferably a piercing strength of at least 300 gf per 25 μm of membrane. The upper limit herein is not specifically restricted, but ordinarily about 1200 gf per 25 μm of membrane thickness are sufficient in practice.

[0034] The porosity of the porous membrane ranges preferably from 30 to 95%. A porosity of the porous membrane below 30% results in higher resistance of the electrolyte as a whole, after solidification into a gel of the reversible sol-gel type electrolyte in the porous membrane, which may give rise to malfunctions especially during operation at high-rate charge/discharge or at low temperatures. On the other hand, if the porosity is higher than 95%, the porous membrane may not withstand the pressure of the electrodes with internal shorts occurring as a result.

[0035] In the present invention the porous membrane

melts upon heating so that the pores thereof become closed; herein, temperatures at which permeability is reliably lost (pore closure temperature) range ordinarily from 100 to 160°C, preferably from 110 to 140°C. If this pore closure temperature is lower than 100°C, the pores are closed, also when the porous membrane is used as an ordinary electrochemical element, so that it cannot function as a film-like electrolyte. On the other hand, a pore closure temperature above 160°C prevents the film-like electrolyte from having an abnormal-temperature suppressing effect when used for instance as an electrolyte in a battery.

[0036] The material of the porous membrane according to the present invention is not particularly restricted, even when the film-like electrolyte of the present invention is used as the solid electrolyte of a lithium ion battery, provided that the above properties are satisfied. In terms of resistance to solvents and resistance to oxidation/reduction, however, materials comprising polyolefin resins are preferred, for instance polyethylene resins, polypropylene resins or the like. A porous membrane comprising such polyethylene resins may also comprise ethylene homopolymers or copolymers thereof with propylene, butene, hexene or other α -olefins.

[0037] It is particularly preferable to use porous membranes comprising mixtures of two or more types of polyolefin resins, or porous membranes comprising mixtures of polyolefin resins and elastomers, so that the porous membrane may have a high strength and the pores thereof may close at a predetermined temperature. Preferably used are also composite porous membranes

obtained by lamination of high-strength porous membranes and porous membranes having a low pore-closure temperature. High-strength porous membranes herein include for instance porous membranes comprising ultrahigh molecular-weight polyethylene resins, polypropylene resins, high-density polyethylene resins, or the like, while porous membranes having a low pore-closure temperature include for instance porous membranes comprising high-density polyethylene resins and/or low-density polyethylene resins, polyethylene waxes, polybutene or the like. As the elastomers are preferably used for instance thermoplastic elastomers.

[0038] There is no particular restriction imposed on the method for manufacturing the porous membrane according to the present invention; for instance, preferred methods may involve drawing a gel-like sheet comprising a polyolefin resin and removing the solvent to yield a porous membrane; cold-drawing or hot-drawing an extruded sheet of polyolefin resin to yield a porous membrane, or using a nonwoven sheet in the porous membrane. Owing to their thermal resistance, herein are preferably used composite porous membranes of a polytetrafluoroethylene and/or polyimide, etc. porous membrane with a polyolefin resin porous membrane.

[0039] The film-like electrolyte of the present invention can be obtained by heating a reversible sol-gel-like electrolyte composition into a sol, impregnating therewith a porous membrane comprising a resin the pores thereof become closed upon heating, as explained above, and gelling then the reversible sol-gel-like electrolyte composition by cooling, thereby filling the pores of the

porous membrane with a gel-like solid electrolyte.

[0040] Such a film-like electrolyte is leak-free, as the electrolyte contained therein is a solid.

[0041] In the film-like electrolyte according to the present invention, furthermore, if the porous membrane is heated and melts, the reversible sol-gel-like electrolyte composition in the pores turns into a flowing sol, but since the pores are closed, ionic permeability is lost. The film-like electrolyte of the present invention can thus be suitably used in particular as a separator in batteries. For building a film-like electrolyte into a battery as a separator, a separator filled with a gel of a reversible sol-gel-like electrolyte composition may be prepared beforehand and may then be incorporated in the battery; alternatively, a porous membrane alone, without being filled beforehand with a gel of a reversible sol-gel-like electrolyte composition, may be incorporated in the battery, after which the porous membrane may be impregnated with a sol of a reversible sol-gel-like electrolyte composition, which may then be gelled by cooling.

[0042] Therefore, for instance, the porous membrane for forming the battery separator is laminated onto electrodes, or is combined therewith by rolling, etc., to dispose a pair of electrodes opposite each other with the porous membrane interposed in between; the whole is then arranged inside for instance a battery sheathing to be built into a so-called semi-finished product, after which the interior of the sheathing is filled with a sol of the reversible sol-gel-like electrolyte composition, impregnating thereby the porous membrane; the reversible sol-gel-like electrolyte composition is turned then,

through cooling, into a gelled electrolyte inside the porous membrane, forming thereby a separator; as a result, a battery can be obtained easily and with a good productivity by disposing such a separator between electrodes.

5 [0043] [Effect of the Invention]

 The film-like electrolyte of the present invention, as described above, is obtained by impregnating a porous membrane comprising a resin the pores thereof become closed upon heating, with a reversible sol-gel-like electrolyte composition comprising a reversible gelling agent, an electrolyte salt, and a solvent for solving this electrolyte salt; as a solid electrolyte, thus, the film-like electrolyte of the present invention is leak-free and can be used in all kinds of electrochemical elements.

 [0044] When the film-like electrolyte according to the present invention is built into batteries as a separator, in particular, the porous membrane constituting the separator melts upon heat generation in the battery caused by internal or external shorts, and the reversible sol-gel-like electrolyte composition turns into a sol; as a result, the pores of the porous membrane close and ionic conductivity is lost, whereby the porous membrane displays a shutdown function that allows preventing thermal runaway in the battery.

 [0045] [Examples]

 The present invention is explained below by way of examples, though it is not meant in any way to be limited to or by them. The properties of the porous membranes used and the characteristics of the film-like electrolytes were evaluated as described below.

[0046] Example 1

(Manufacture of a positive electrode sheet)

Lithium cobalt oxide (LiCoO_2 , average particle size 15 μm), graphite powder and polyvinylidene fluoride resin were mixed at a weight ratio of 85:10:5; the mixture was added to N-methyl-2-pyrrolidone and was stirred to prepare a slurry having a solids concentration of 15wt%. Using a coater, the slurry was applied onto the face of a 20 μm thick aluminum foil (collector) to a thickness of 200 μm , then the applied slurry was dried at 80°C for 1 hour, after which the slurry was also applied to a thickness of 20 μm onto the back of the aluminum foil, and was dried. The aluminum foil thus treated was heated next at 120°C for 2 hours and was dried, and was passed then through a roll press to prepare thereby a 200 μm thick positive electrode sheet.

[0047] (Manufacture of a negative electrode sheet)

Graphite powder and polyvinylidene fluoride resin were mixed at a weight ratio of 95:5; the mixture was added to N-methyl-2-pyrrolidone and was stirred to prepare a slurry having a solids concentration of 15wt%. Using a coater, the slurry was applied onto the face of a 20 μm thick copper foil (collector) to a thickness of 200 μm , then the applied slurry was dried at 80°C for 1 hour, after which the slurry was also applied to a thickness of 20 μm onto the back of the copper foil, and was dried. The copper foil thus treated was heated next at 120°C for 2 hours and was dried, and was passed then through a roll press to prepare thereby a 200 μm thick negative electrode sheet.

[0048] (Preparation of a reversible sol-gel-like electrolyte

composition)

Lithium perchlorate (LiClO_4) as an electrolyte was dissolved to a concentration of 1 mol/L in a solvent comprising a mixture of ethylene carbonate /ethyl methyl carbonate at a volume ratio of 1/1, to yield an electrolyte solution, into which was added 10wt% of tribenzylidene sorbitol (Gelall T from New Japan Chemical Co., Ltd.), dissolved through heating to 70°C , to prepare thereby a reversible sol-gel-like electrolyte composition.

[0049] (Manufacture of a battery)

The positive electrode sheet was cut to a width of 58 mm and a length of 550 mm, while the negative electrode sheet was cut to a width of 59 mm and a length of 600 mm, and leads were attached to the collectors thereof. The electrode sheets were alternately laminated with a polyethylene-resin porous membrane cut to a width of 60 mm (the porous membrane comprising a composition of ultrahigh molecular-weight polyethylene resin /high-density polyethylene resin, weight ratio 1/2, thickness 25 μm , porosity 50%, average pore diameter 0.1 μm , pore closure temperature 134°C); the whole was then rolled in a coil-shape, with the porous membrane positioned on the outermost side, to yield a hollow cylinder. The porous membrane on the outermost side was fixed to the inner porous membrane using adhesive tape to manufacture thereby a semi-finished product of an electrochemical element, then this semi-finished product was inserted in a battery case made of aluminum. Separately, the semi-finished product was also inserted in a battery bag made of polyethylene terephthalate film metallized with aluminum.

[0050] The reversible sol-gel-like electrolyte composition was heated at 60°C into a sol that was then filled in the battery case and the battery bag; after sufficient impregnation of the semi-finished product, the sol was cooled into a gel. Thereafter, the opening of the battery case was closed with a lid, and the opening of the battery bag was sealed through heat-sealing to yield respectively lithium ion secondary batteries as an encased battery or a sheathed battery.

[0051] Example 2

Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but using herein 12-hydroxystearic acid as the gelling agent.

[0052] Example 3

Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but using herein, instead of the polyethylene resin porous membrane of Example 1, a porous membrane (thickness 25 μm , porosity 60%, average pore diameter 0.01 μm , pore closure temperature 132°C) comprising a composition of ultrahigh molecular-weight polyethylene resin /olefinic thermoplastic elastomer (TPE821 from Sumitomo Chemical Co., Ltd.), weight ratio 4/1.

[0053] Example 4

Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but using herein, instead of the polyethylene resin porous membrane of Example 1, a porous membrane (thickness 25 μm , porosity 55%, average pore diameter 0.01 μm , pore closure temperature 148°C) comprising an ultrahigh

molecular-weight polyethylene resin.

[0054] Example 5

Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but using herein, instead of
5 the polyethylene resin porous membrane of Example 1, a porous membrane (thickness 25 μm , porosity 42%, average pore diameter 0.05 μm , pore closure temperature 155°C) comprising a polypropylene resin.

[0055] Comparative example 1

10 Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but using herein, as the electrolyte solution, an electrolyte solution obtained by dissolving to a concentration of 1 mol /L lithium perchlorate (LiClO_4) in a solvent mixture of ethylene carbonate / ethyl methyl carbonate at a volume
15 ratio of 1:1.

[0056] Comparative example 2

An electrolyte solution was obtained by dissolving lithium perchlorate (LiClO_4) in propylene carbonate to a concentration of 1 mol /L; to this solution was added 30wt% of poly(methyl
20 methacrylate) (from Aldrich, average molecular weight 120,000) and an electrolyte-poly(methyl methacrylate) solution was obtained through heating; thereafter, this solution was cast to yield a 50 μm thick film-like electrolyte.

[0057] The positive electrode sheet and the negative
25 electrode sheet cut to a predetermined size prepared in Example 1 were then fully impregnated with the above electrolyte-poly(methyl

methacrylate) solution at 100°C and under reduced pressure, and were thereafter cooled to fill the interstices of the electrode sheets with gel-like electrolyte. These electrode sheets and the film-like electrolyte were laminated in the order positive electrode sheet/ film-like electrolyte/ negative electrode sheet/ film-like electrolyte, then the laminate was rolled in a coil-shape, with the film-like electrolyte positioned on the outermost side, to yield a hollow cylinder. The film-like electrolyte on the outermost side was fixed to the inner film-like electrolyte using adhesive tape to manufacture thereby a semi-finished product of an electrochemical element, then this semi-finished product was inserted in a battery case made of aluminum, and the opening of the battery case was closed with a lid, to yield a lithium ion secondary battery as an encased battery. Separately, the semi-finished product was also inserted in a battery bag made of polyethylene terephthalate film metallized with aluminum, after which the opening of the battery bag was sealed through heat-sealing to yield a lithium ion secondary battery as a sheathed battery.

[0058] Comparative example 3

An electrolyte solution was obtained by dissolving lithium perchlorate (LiClO_4) in propylene carbonate to a concentration of 1 mol /L; in 140.6g of this solution were dissolved 50.0 g of polyethylene propylene glycol diacrylate and 0.50 g of 2,2'-azobisisobutyronitrile to prepare an electrolyte -polymerizable diacrylate solution.

[0059] The positive electrode sheet and the negative electrode sheet cut to a predetermined size prepared in Example 1

were then fully impregnated with the above electrolyte – polymerizable diacrylate solution; thereafter, the polymerizable diacrylate solution was polymerized through heating at 90°C for 2 hours, to fill the interstices of the electrode sheets with gel-like electrolyte.

[0060] The polyethylene resin porous membrane used in Example 1 was impregnated with the above electrolyte – polymerizable diacrylate solution, after which the pores of the porous membrane were filled with gel-like electrolyte through heating at 90°C for 2 hours, while holding fast four sides of the porous membrane, to prepare a film-like electrolyte.

[0061] Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Comparative example 2 using herein these electrodes and film-like electrolyte.

[0062] Comparative example 4
Lithium ion secondary batteries, as encased and sheathed batteries, were obtained as in Example 1 but using herein, instead of the polyethylene resin porous membrane, a polytetrafluoroethylene resin porous membrane (thickness 23 μm , porosity 70%, average pore diameter 0.8 μm , pore closure temperature 160°C or more).

[0063] The batteries thus obtained were subjected to a nail-penetration test and were left for 10 days with the sealed portion facing downwards, to measure the weight before and after the 10-day span and to observe the occurrence of electrolyte solution (electrolyte) leaking. The result is shown in Table 1.

[0064] (Nail penetration test)

The batteries were charged /discharged 5 times at 0.2 CmA, and were then fully charged at 0.2 CmA. In a 25°C ambient, 5-mm diameter nails were driven through the center of the batteries, after which the temperature of the external walls of the batteries was measured.

[0065] (Pore closure temperature of synthetic resin porous membranes)

A stainless steel (SUS) cell was prepared having a tubular-shaped sealable test chamber of a diameter of 25 mm; on the lower portion of this cell were mounted 1.0 mm thick electrodes having a diameter of 20 mm, and on the upper portion were mounted 1.0 mm thick electrodes having a diameter of 10 mm. These electrodes were urged against the inner side by way of springs. A 24 mm diameter disc-like cut sample was impregnated with electrolyte solution, and was fastened between the electrodes of the above cell. The electrolyte solution was prepared by dissolving to a concentration of 1.0 mol/L lithium fluoroborate in a mixture of propylene carbonate / dimethoxyethane mixed at a volume ratio of 1/1. After attaching a thermocouple thermometer and an ohmmeter to the cell, the cell was placed in a thermostat at 180°C, and the temperature was then raised at an average rate of 10°C/minute; the temperature inside the cell and the electric resistance of the porous membrane were measured, taking the temperature at which the electrical resistance of the porous membrane reached $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ as the pore closure temperature.

[0066] Table 1

	Pore closure temperature of the porous membrane (°C)	Maximum temperature reached in the battery in the nail penetration test (°C)		Occurrence of leaking	
		Encased battery	Sheathed battery	Encased battery	Sheathed battery
Example 1	134	105	104	No	No
2	134	106	105	No	No
3	132	102	104	No	No
4	148	106	107	No	No
5	155	108	109	No	No
Comparative example 1	134	106	106	No	Yes
2	None	125	128	No	No
3	134	126	128	No	No
4	160 or higher	124	127	No	No

[0067] Table 1 shows that in a battery according to the present invention, heat release caused upon abnormal short circuits can be suppressed, the battery being also leak-free.

31 531.5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-243988

(P2001-243988A)

(43) 公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 1
2/16		2/16	P 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-56020(P2000-56020)

(22) 出願日 平成12年2月28日(2000.2.28)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 植谷 慶裕

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 喜井 敬介

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜状電解質

(57) 【要約】

【課題】 通常は、液漏れのない固体電解質として取り扱うことができ、加熱された場合には、イオン透過性を喪失して、シャットダウン機能を発揮する薄膜状電解質と、このような薄膜状電解質をセパレータとして組み込んでなる電池を提供する。

【解決手段】 本発明によれば、加熱されたとき、その細孔が閉塞する樹脂からなる多孔質膜中に可逆的ゲル化剤と電解質塩とこの電解質塩のための溶媒とからなる可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物のゲルを含浸してなる薄膜状電解質が提供される。更に、本発明によれば、セパレータとこのセパレータを介して一対の電極が対向して配設されている電池において、このセパレータが上記薄膜状電解質からなる電池が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】加熱されたとき、その細孔が閉塞する樹脂からなる多孔質膜中に可逆的ゲル化剤と電解質塩とこの電解質塩のための溶媒とからなる可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物のゲルを担持させてなることを特徴とする薄膜状電解質。

【請求項2】可逆的ゲル化剤がオイルゲル化剤である請求項1に記載の薄膜状電解質。

【請求項3】可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物が50℃以上の温度においてゾル化するものであると共に、多孔質膜が100～160℃の範囲の温度に加熱されたときに、その細孔が閉塞する樹脂からなる請求項1に記載の薄膜状電解質。

【請求項4】請求項1から3のいずれかに記載の薄膜状電解質からなる電池用セパレータ。

【請求項5】セパレータとこのセパレータを介して一対の電極が対向して配設されてなる電池において、上記セパレータが請求項4に記載のセパレータである電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物のゲルを多孔質膜に担持させてなる薄膜状電解質に関し、詳しくは、例えば、シャットダウン機能を有する電池用セパレータとして好適に用いることができる薄膜状電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電気化学素子に広く用いられている固体電解質は、固体状態でイオン伝導性の高い物質であって、なかでも、高分子物質を固体として用いる高分子固体電解質は、最近、次世代リチウムイオン二次電池用電解質として、特に、注目されており、世界的に研究が推進されている。このような高分子固体電解質は、従来の電解質溶液に比べて、液漏れのおそれがなく、また、薄膜にすることができる等、その形状も、自由度が大きい。

【0003】しかしながら、従来、知られている非水系の高分子固体電解質は、電解質溶液に比べて、電導度が著しく低いという問題がある。例えば、従来、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等の鎖状ポリマーやポリフォスファゼン等の櫛型ポリマー等のポリマー材料を電解質塩と複合化してなる非水系高分子固体電解質が知られているが、従来、電導度が室温で 10^{-3} S/cmを上回るものは見出されていない。

【0004】そこで、近年、種々の非水系ゲル状電解質の実用化が研究されており、これによれば、室温において、 10^{-3} S/cm以上の電導度を有し、電解質溶液に近いものが提案されている。このようなゲル状電解質は、ポリマー材料と非水系有機溶媒とによって形成されるゲル中に電解質塩を溶解させたものであり、ポリマー材料又はその前駆体を電解質塩と共に有機溶媒に溶解さ

せた後、固体化（ゲル化）することによって得ることができる。

【0005】ところで、従来の電解液を用いたリチウムイオン電池においては、安全性を確保するために、正負極間の短絡を防止するセパレータに、これが加熱されたとき、イオン透過性を喪失する所謂シャットダウン機能をもたせている。即ち、例えば、電池が外部短絡したり、導電性異物に起因して内部短絡したりしたような場合、短時間内に大電流が流れる結果、電池の内部温度が上昇するが、上述したシャットダウン機能によって、電池温度が一定値以上になったときに、セパレータにイオン透過性を喪失せしめて電流を遮断して、かくして、電池の更なる発熱を抑制するものである。

【0006】ここに、前述した固体電解質又はゲル状電解質は、環境温度が高くなると、イオン電導度が高くなり、従って、上述したように、電池に短絡が起こって、内部温度が上昇すれば、更に、電流が流れやすくなるので、電池の発熱が抑制されないのみならず、電池の発熱が加速されて、事故を招くおそれがある。

【0007】そこで、加熱によって熔融して、その細孔が閉塞する合成樹脂製の多孔質膜中に固体電解質を担持させた薄膜状電解質も提案されている。しかし、このような薄膜状電解質によれば、加熱されても、その細孔中を固体電解質が占めているので、樹脂が熔融した後も、流動することができないので、細孔の閉塞に至らず、シャットダウン機能が発現しない。従って、従来の薄膜状電解質によれば、内部短絡等があった場合にも、電池の熱暴走を止めることができない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の固体電解質における上述したような問題を解決するためになされたものであって、加熱されたとき、熔融して、その細孔が閉塞する多孔質膜に可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物のゲルを担持させて、薄膜状電解質とすることによって、通常は、液漏れのない固体電解質として取り扱うことができ、加熱された場合には、熔融し、その細孔を閉塞し、イオン導電性を喪失して、シャットダウン機能を発揮することができる薄膜状電解質を得ることができることを見出して、本発明に至ったものである。

【0009】更に、本発明は、シャットダウン機能を有する薄膜状電解質と、このような薄膜状電解質をセパレータとして組み込んでなる電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、加熱されたとき、その細孔が閉塞する樹脂からなる多孔質膜中に可逆的ゲル化剤と電解質塩とこの電解質塩のための溶媒とからなる可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物のゲルを担持させてなることを特徴とする薄膜状電解質が提供される。

【0011】更に、本発明によれば、セパレータとこのセパレータを介して一対の電極が対向して配設されてなる電池において、上記セパレータが前記薄膜状電解質からなる電池が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明による薄膜状電解質は、加熱されたとき、その細孔が閉塞する樹脂からなる多孔質膜中に可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物のゲルを担持させてなるものである。

【0013】本発明において、可逆的ゾル-ゲル状電解質組成物は、可逆的ゲル化剤、電解質塩及びこの電解質塩のための溶媒、即ち、電解質塩を溶解する溶媒、好ましくは、非水（有機）溶媒からなる。このように、可逆的ゲル化剤は、電解質を溶媒に溶解した電解液に配合するとき、得られる組成物に可逆的なゾル-ゲル性を付与する物質である。

【0014】即ち、本発明において、可逆的ゲル化剤とは、電解質塩を溶解させた溶媒、好ましくは、非水溶媒の溶液（即ち、非水電解液）に配合するとき、得られる組成物が、これを室温（25℃）よりも高い温度、例えば、限定されるものではないが、50℃以上、好ましくは、50～100℃に加熱するとき、均一な溶液を形成し、この溶液を室温（25℃）に冷却するとき、可逆的にゲル状組成物を形成する物質をいい、原理的には、温度や圧力等の変動に応じて結合と解離、又は可動性と不動化を可逆的に行なうことができる物質であり、例えば、水素結合、配位結合、ファンデルワールス力等のような分子間又は分子内の相互作用によって、上記結合と解離、又は可動性と不動化を可逆的に行なうことができる物質が有用である。

【0015】特に、本発明によれば、室温（25℃）よりも高い温度域では溶媒に溶解するが、室温では固化して、可逆的にゲルを形成することのできるポリマーやオリゴマー、特に、分子中にエーテル基や水酸基のような極性基を有するポリマーやオリゴマーのほか、非水電解液系では、オイルゲル化剤として知られている一群の物質が可逆的ゲル化剤として好ましく用いられる。

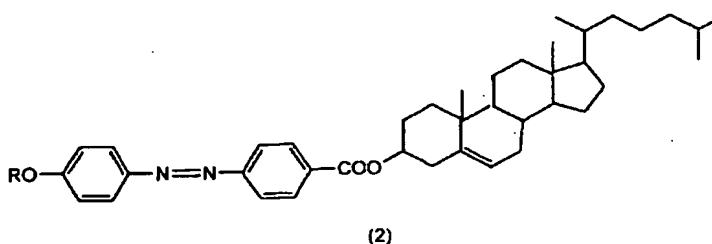
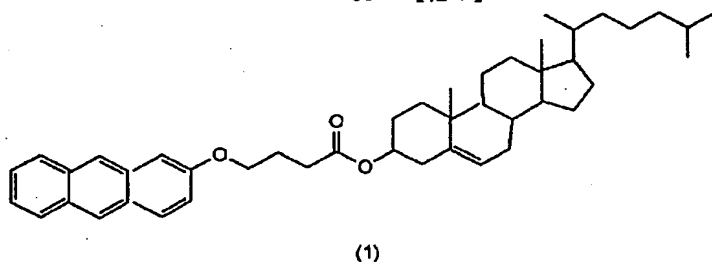
【0016】上記分子中にエーテル基や水酸基のような極性基を有するポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。

【0017】オイルゲル化剤は、例えば、「高分子加工」第45巻第1号第21～26頁（1996年）に記載されているように、油類に少量添加することによって、油全体をゼリー状に固めることができる薬剤であって、既に種々のものが知られている。

【0018】本発明においては、このように、オイルゲル化剤として知られているものであれば、特に、限定されることなく、いずれでも、可逆的ゲル化剤として用いることができるが、好ましい具体例として、例えば、12-ヒドロキシステアリン酸、N-ラウロイル-レグルタミン酸-α、γ-ビス-*n*-ブチルアミド、1,2,3,4-ジベンジリデン-*D*-ソルビトール、トリベンジリデンソルビトール、ジアルキルリン酸アルミニウム、2,3-ビス-*n*-ヘキサデシロキシアントラセン、トリアルキル-シス-1,3,5-シクロヘキサントリカルボキシアミド、

【0019】

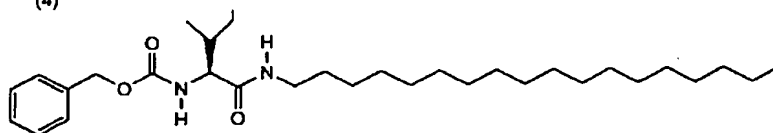
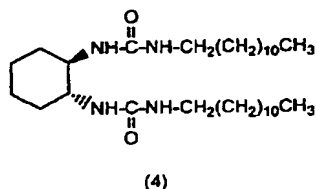
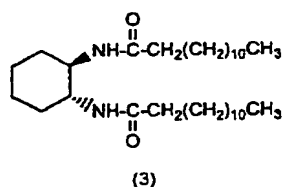
【化1】



【0020】のようなコレステロール誘導体、

【0021】

【化2】



【0022】のようなシクロヘキサジアミノ誘導体、
【0023】
【化3】

【0024】のようなアロファン酸エステル誘導体等を
挙げることができる。

【0025】本発明において、電解質塩としては、水素
イオン、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ
金属のイオン、カルシウム、ストロンチウム等のアルカ
リ土類金属のイオン、第3級又は第4級アンモニウムイ
オンをカチオン成分とし、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、
テトラフルオロホウ酸、フッ化水素酸、ヘキサフルオロ
リン酸、過塩素酸等の無機酸や、有機カルボン酸、フッ
素置換有機カルボン酸、有機スルホン酸、フッ素置換有
機スルホン酸等の有機酸をアニオン成分とする塩を用い
ることができる。これらのなかでは、特に、アルカリ金
属イオンをカチオン成分とする電解質塩が好ましく用い
られる。

【0026】このようなアルカリ金属イオンをカチオン
成分とする電解質塩の具体例としては、例えば、過塩素
酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム等
の過塩素酸アルカリ金属、テトラフルオロホウ酸リチウ
ム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロ
ホウ酸カリウム等のテトラフルオロホウ酸アルカリ金
属、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリ
ン酸カリウム等のヘキサフルオロリン酸アルカリ金属、
トリフルオロ酢酸リチウム等のトリフルオロ酢酸アルカ
リ金属、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のト
リフルオロメタンスルホン酸アルカリ金属を挙げること
ができる。

【0027】本発明において、上記電解質塩のための非
水系有機溶媒としては、用いる電解質塩を溶解するもの
であれば、特に、制約を受けることなく、適宜に選ばれ
るが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカー
ボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン
等の環状エステル類、テトラヒドロフラン、ジメトキシ

20

エタン等のエーテル類、ジメチルカーボネート、ジエチ
ルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状エ
ステル類等を挙げることができる。これらは、単独で、
又は2種以上の混合物として用いることができる。

30

【0028】本発明において、可逆的ゾルゲル状電解
質組成物における可逆的ゲル化剤の配合量は、それ自体
のみならず、用いる電解質塩や溶媒に応じて、これらの
混合物が所期の可逆的ゾルゲル状電解質組成物を形成
するように、適宜に決定されるが、通常、得られる可逆
的ゾルゲル状電解質組成物の0.1～20重量%の範囲
である。また、電解質塩の配合量も、それ自体のみなら
ず、用いる可逆的ゲル化剤や溶媒に応じて、適宜に決定
されるが、通常、得られる可逆的ゾルゲル状電解質組
成物の1～20重量%の範囲である。

40

【0029】本発明において用いる可逆的ゾルゲル状
電解質組成物は、上述した溶媒に電解質塩と可逆的ゲル
化剤を加え、例えば、50℃以上の温度に加熱すること
によって、均一な溶液（ゾル）として得ることができ、
これを室温（25℃）に冷却すれば、ゲルとすることが可
能である。

【0030】即ち、本発明において用いる可逆的ゾル
ゲル状電解質組成物は、室温（25℃）においてゲルで
あり、これを50℃から100℃程度の高い温度に加熱
することによって、ゾルとすることができ、このような
ゾルとゲルの間の変化は可逆的である。しかも、この可
逆的ゾルゲル状電解質組成物は、ゾルの状態で成形
し、これをゲル化することによって、任意の形状に形成
することができる。

【0031】従って、本発明による薄膜状電解質は、樹
脂からなり、加熱されたときに溶解して、その細孔が閉
塞する樹脂からなる多孔質膜中にこのような可逆的ゾル
ゲル状電解質組成物をゾル状態にて含浸させ、これを

50

室温（25℃）に冷却すれば、ゲルとして、多孔質膜中に固定することができる。

【0032】本発明において用いる多孔質膜の有すべき物性は、得られる薄膜状電解質の用途によるが、例えば、リチウムイオン電池用固体電解質として用いるときは、膜厚は10～200μmの範囲が好ましい。多孔質膜の膜厚が10μmよりも薄いときは、強度が十分でないで、内部短絡を起こすおそれがあり、他方、200μmよりも厚いときは、電極間距離が大きすぎて、電池の内部抵抗が大きすぎる。また、本発明によれば、前記可逆的ゾルゲル状電解質組成物をゾル状態で多孔質膜に含浸させ、冷却して、ゲル化させて得るものであるから、細孔の平均孔径が大きくとも、電解質が多孔質膜から漏出することはないが、しかし、平均孔径が大きすぎるときは、電極材料がゲル状電解質を破壊して、内部短絡を起こすおそれがあり、他方、余りに小さいときは、多孔質膜の内部に電解質をゲル状にて十分に含浸させることができないおそれがある。従って、多孔質膜の細孔の平均孔径は、0.01～5μmの範囲が好ましい。

【0033】更に、多孔質膜の突き刺し強度が余りに小さいときは、電極の面圧に耐えることができず、内部短絡を引き起こすおそれがあるので、膜厚25μm当たり、300gf以上を有するものが好ましい。上限は、特に限定されるものではないが、通常、膜厚25μm当たり、1200gf程度であれば、実用上、十分である。

【0034】また、多孔質膜の空孔率は、30～95%の範囲が好ましい。多孔質膜の空孔率が30%よりも小さいときは、可逆的ゾルゲル状電解質を多孔質膜内にゲルとして固定した後の電解質全体としての抵抗が高くなり、特に、高レート充放電や低温での作動に支障を生じることがある。他方、多孔質膜の空孔率が95%を越えるときは、得られる薄膜状電解質が強度に劣り、電極の面圧に耐えることができず、内部短絡を引き起こすおそれがある。

【0035】本発明によれば、多孔質膜が加熱によって熔融し、その細孔が閉塞して、実質的に通気性を喪失する温度（細孔閉塞温度）は、通常、100～160℃の範囲であり、好ましくは、110～140℃の範囲である。この細孔閉塞温度が100℃よりも低いときは、通常の電気化学素子として用いる際にも、細孔が閉塞して、薄膜状電解質として機能しなくなるおそれがある。他方、細孔閉塞温度が160℃よりも高いときは、例えば、電池において電解質として用いた際に、異常発熱を抑制する効果が十分ではない。

【0036】本発明によれば、多孔質膜の素材は、特に、限定されるものではなく、本発明による薄膜状電解質をリチウムイオン電池の固体電解質に用いる場合にも、上記物性を満足するものであれば、特に、制限されるものではない。しかし、耐溶媒性、耐酸化還元性等を

考慮すれば、ポリオレフィン樹脂からなるものが好ましく、なかでも、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等からなるものが好ましい。上記ポリエチレン樹脂からなる多孔質膜としては、エチレンの単独重合体ほか、プロピレン、ブテン、ヘキセン等のα-オレフィン等との共重合体からなるものであってもよい。

【0037】特に、多孔質膜が高強度を有すると共に、所定の温度でその細孔が閉塞するように、2種以上のポリオレフィン樹脂の混合物からなる多孔質膜や、また、ポリオレフィン樹脂とエラストマーとの混合物からなる多孔質膜を用いることが好ましい。また、高強度の多孔質膜と低温で細孔閉塞を起こす多孔質膜とを積層してなる複合多孔質膜も好ましく用いられる。ここに、高強度の多孔質膜としては、例えば、超高分子量ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂等からなる多孔質膜を挙げることができ、他方、低温で細孔閉塞を起こす樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン樹脂や低密度ポリエチレン樹脂、ポリエチレンワックス、ポリブテン等を挙げることができる。また、上記エラストマーとしては、例えば、熱可塑性エラストマーが好ましく用いられる。

【0038】本発明において、多孔質膜は、その製造方法において、何ら限定されるものではないが、例えば、ポリオレフィン樹脂からなるゲル状シートを延伸し、脱溶媒して得られる多孔質膜や、ポリオレフィン樹脂の押出シートを冷間延伸、熱間延伸等を経て得られる多孔質膜のほか、不織布シートをも含むものとする。また、ポリテトラフルオロエチレンやポリイミド等の多孔質膜とポリオレフィン樹脂多孔質膜との複合多孔質膜も、耐熱性を有する点から、好ましく用いられる。

【0039】そこで、本発明による薄膜状電解質は、可逆的ゾルゲル状電解質組成物を加熱してゾルとし、これを、加熱されたとき、その細孔が閉塞する樹脂からなる上述したような多孔質膜に含浸させ、冷却し、ゲル化させ、かくして、多孔質膜の細孔中にゲル状の固体電解質を充填することによって得ることができる。

【0040】従って、このような薄膜状電解質によれば、これに含まれる電解質が固体であるので、液漏れを起こすおそれがない。

【0041】しかも、本発明による薄膜状電解質は、多孔質膜が加熱され、熔融すれば、細孔中の可逆的ゾルゲル状電解質組成物もゾル化し、流動するので、細孔が閉塞して、イオン透過性を喪失する。従って、本発明による薄膜状電解質は、特に、電池用セパレータとして好適に用いることができる。但し、電池にセパレータとして組み込むに際して、予め、可逆的ゾルゲル状電解質組成物のゲルを充填したセパレータを用意し、これを電池に組み込んでよいが、しかし、予め、可逆的ゾルゲル状電解質組成物のゲルを充填することなく、多孔質膜のみを電池に組み込み、この後に多孔質膜に可逆的ゾ

ルーゲル状電解質組成物のゾルを含浸させ、冷却して、ゲル化してもよい。

【0042】従って、例えば、電池用セパレータを形成するための多孔質膜を電極と積層し、又は共に捲回する等して組合わせて、上記多孔質膜を介して一対の電極を対向して配設し、これを、例えば、電池外装体内に配置して、いわば仕掛品を組み立てた後、この外装体内に可逆的ゾルーゲル状電解質組成物のゾルを注入し、多孔質膜中に含浸させた後、冷却して、多孔質膜にゲル化した電解質を担持し、かくして、セパレータを形成すれば、このようなセパレータを介して電極が配設されてなる電池を生産性よく簡単に得ることができる。

【0043】

【発明の効果】本発明による薄膜状電解質は、以上のように、加熱されたとき、その細孔が閉塞する樹脂からなる多孔質膜中に可逆的ゲル化剤と電解質塩とこの電解質塩のための溶媒とからなる可逆的ゾルーゲル状電解質組成物を含浸してなるものであるもので、液漏れを起こさない固体電解質として、種々の電化学素子に有用に用いることができる。

【0044】特に、本発明による薄膜状電解質をセパレータとして組み込んでなる電池においては、電池が内部短絡や外部短絡によって発熱しても、セパレータを構成する多孔質膜が溶融すると共に、可逆的ゾルーゲル状電解質組成物を用いるゾル化するので、多孔質膜は、その細孔を閉塞し、かくして、イオン導電性を喪失するシャットダウン機能を発揮して、電池の熱暴走を止めることができる。

【0045】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、用いた多孔質膜の物性や薄膜状電解質の特性は、次のように評価した。

【0046】実施例1

(正極シートの作製) コバルト酸リチウム (LiCoO_2 、平均粒径 $15\mu\text{m}$)、黒鉛粉末及びポリフッ化ビニリデン樹脂を重量比 $85:10:5$ にて混合し、これを N -メチル-2-ピロリドンに投入し、攪拌して、固形分濃度 15 重量%のスラリーを調製した。塗工機を用いて、このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (集電体) の表面に厚み $200\mu\text{m}$ に塗布し、 80°C で 1 時間乾燥し、更に、このアルミニウム箔の裏面にも、上記スラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ に塗布し、乾燥した。次いで、このように処理したアルミニウム箔を 120°C 2 時間加熱し、乾燥した後、ロールプレスに通して、厚さ $200\mu\text{m}$ の正極シートを製作した。

【0047】(負極シートの作製) 黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデン樹脂とを重量比 $95:5$ にて混合し、これを N -メチル-2-ピロリドンに投入し、攪拌して、固形分濃度 15 重量%のスラリーを調製した。塗工機を用

いて、このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔 (集電体) の表面に厚み $200\mu\text{m}$ に塗布し、 80°C で 1 時間加熱し、乾燥し、更に、この銅箔の裏面にも、上記スラリーを厚み $200\mu\text{m}$ に塗布し、 80°C で 1 時間加熱し、乾燥した。この後、このように処理した銅箔を 120°C で 2 時間加熱し、乾燥した後、ロールプレスに通して、厚さ $200\mu\text{m}$ の負極シートを製作した。

【0048】(可逆的ゾルーゲル電解質組成物の調製) エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート容量比 $1/1$ の混合物からなる溶媒に、電解質として過塩素酸リチウム (LiClO_4) を 1mol/L 濃度となるように溶解させて、電解液とし、これにゲル化剤としてトリベンジリデンソルビトール (新日本理化 (株) 製ゲルオール T) を 10 重量% 加え、 70°C に加熱し、溶解させて、可逆的ゾルーゲル状電解質組成物を調製した。

【0049】(電池の製作) 上記正極シートを幅 58mm 、長さ 550mm の寸法に裁断し、負極シートを幅 59mm 、長さ 600mm の寸法に裁断し、それぞれの集電体にリードを取り付けた。これら電極シートと幅 60mm のポリエチレン樹脂多孔質膜 (超高分子量ポリエチレン樹脂/高密度ポリエチレン樹脂重量比 $1/2$ の組成物からなる多孔質膜、厚さ $25\mu\text{m}$ 、空孔率 50% 、平均孔径 $0.1\mu\text{m}$ 、細孔閉塞温度 134°C) とを交互に積層し、これを最も外側に上記多孔質膜が位置するようにコイル状に捲回して円筒とした。最も外側の多孔質膜を粘着テープにてその内側の多孔質膜上に固定して、電気化学素子の仕掛品を作製し、この仕掛品をアルミニウム製の電池缶内に挿入した。また、別に、上記仕掛品をアルミニウム蒸着したポリエチレンテレフタレートフィルム製の電池袋内に挿入した。

【0050】上記可逆的ゾルーゲル電解質組成物を 60°C に加熱してゾルとし、これを上記電池缶と電池袋内にそれぞれ注入して、仕掛品中に十分に含浸させた後、冷却し、上記ゾルをゲル化させた。この後、電池缶の口部に蓋をし、また、電池袋の開口部をヒートシールして封じ、このようにして、それぞれリチウムイオン二次電池を缶電池及び袋電池として得た。

【0051】実施例2

ゲル化剤として、 12 -ヒドロキシステアリン酸を用いた以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を缶電池及び袋電池として得た。

【0052】実施例3

実施例1において、ポリエチレン樹脂多孔質膜に代えて、超高分子量ポリエチレン樹脂/オレフィン系熱可塑性エラストマー (住友化学工業 (株) 製 TPE821) 重量比 $4/1$ の組成物からなる多孔質膜 (厚さ $25\mu\text{m}$ 、空孔率 60% 、平均孔径 $0.01\mu\text{m}$ 、細孔閉塞温度 132°C) を用いた以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を缶電池及び袋電池として得た。

【0053】実施例4

実施例1において、ポリエチレン樹脂多孔質膜に代えて、超高分子量ポリエチレン樹脂からなる多孔質膜（厚さ25 μ m、空孔率55%、平均孔径0.01 μ m、細孔閉塞温度148 $^{\circ}$ C）を用いた以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を缶電池及び袋電池として得た。

【0054】実施例5

実施例1において、ポリエチレン樹脂多孔質膜に代えて、ポリプロピレン樹脂からなる多孔質膜（厚さ25 μ m、空孔率42%、平均孔径0.05 μ m、細孔閉塞温度155 $^{\circ}$ C）を用いた以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を缶電池及び袋電池として得た。

【0055】比較例1

エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート容量比1／1の混合物からなる溶媒に、電解質として過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）を1mol/L濃度となるように溶解させ、これを電解液として用いた以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を缶電池及び袋電池として得た。

【0056】比較例2

過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）をプロピレンカーボネートに1mol/L濃度に溶解して電解液とし、これにポリメチルメタクリレート（Aldrich製、平均分子量120000）を30重量%加え、100 $^{\circ}$ Cの温度に加熱し、電解質—ポリメチルメタクリレート溶液とした後、これをキャストイングして、厚み50 μ mのフィルム状電解質を得た。

【0057】上記電解液—ポリメチルメタクリレート溶液を100 $^{\circ}$ Cにて減圧下に実施例1にて調製し、所定の寸法に裁断した正極シートと負極シートに十分に含浸させた後、冷却し、電極シートの空隙部にゲル状電解質を充填した。これらの電極シートと上記フィルム状電解質を正極シート／フィルム状電解質／負極シート／フィルム状電解質の順序に積層し、この積層体を最も外側にフィルム状電解質が位置するようにコイル状に捲回して円筒とした。最も外側のフィルム状電解質を粘着テープにてその内側のフィルム状電解質上に固定して、電気化学素子の仕掛品を作製し、この仕掛品をアルミニウム製の電池缶内に挿入した後、電池缶の口部に蓋をして、リチウムイオン二次電池を缶電池として得た。また、別に、上記仕掛品をアルミニウム蒸着したポリエチレンテレフタレートフィルム製の電池袋内に挿入した後、電池袋の開口部をヒートシールして封じて、リチウムイオン二次電池を袋電池として得た。

【0058】比較例3

過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）をプロピレンカーボネートに1mol/L濃度に溶解して電解液140.6gとし、これにポリエチレンプロピレングリコールジアク

リレート50.0gと2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.50gとを溶解させて、電解質—重合性ジアクリレート溶液を調製した。

【0059】実施例1にて調製し、所定の寸法に裁断した正極シートと負極シートに上記電解質—重合性ジアクリレート溶液を十分に含浸させた後、90 $^{\circ}$ Cに2時間加熱して、上記重合性アクリレートを重合させて、電極シートの空隙部にゲル状電解質を充填した。

【0060】また、実施例1にて用いたポリエチレン樹脂製多孔質膜に上記電解質—重合性ジアクリレート溶液を含浸させた後、この多孔質膜の四辺を固定しながら、90 $^{\circ}$ Cに2時間加熱して、多孔質膜の細孔中にゲル状電解質を充填した薄膜状電解質を調製した。

【0061】これらの電極と薄膜状電解質を用いて、比較例2と同様にして、リチウムイオン二次電池を缶電池及び袋電池として得た。

【0062】比較例4

実施例1において、ポリエチレン樹脂製に代えて、ポリテトラフルオロエチレン製多孔質膜（厚さ23 μ m、空孔率70%、平均孔径0.8 μ m、細孔閉塞温度160 $^{\circ}$ C以上）を用いた以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を缶電池及び袋電池として得た。

【0063】このようにして得たそれぞれの電池について、釘刺し試験を行なうと共に、封口部を下向きにして10日間放置し、放置前後の重量を測定して、電解液（質）の漏れの有無を調べた。結果を表1に示す。

【0064】（釘刺し試験）電池を0.2CmAで5回充放電を行なった後、0.2CmAで満充電した。この電池を25 $^{\circ}$ Cの雰囲気下、直径5mmの釘を電池の中央部に貫通させた後、電池の外壁の温度を測定した。

【0065】（合成樹脂多孔質膜の細孔閉塞温度）直径25mmの密閉可能な筒状の試験室を有するステンレス鋼（SUS）製のセルを準備し、このセルの下部に直径20mm、厚み1.0mmの電極を取付けると共に、上部には直径10mm、厚み1.0mmの電極を取付けた。それぞれの電極は、ばねによって内側に付勢されている。直径24mmの円板状に撃ち抜いた試料に電解液を含浸させ、上記セルの電極間に挟んで固定した。上記電解液は、プロピレンカーボネート／ジメトキシエタン容量比1／1の混合物にホウフッ化リチウムを1.0mol/L濃度に溶解させて調製した。このようなセルに熱電対温度計と抵抗計を接続した後、セルを180 $^{\circ}$ Cの恒温器中に入れ、平均10 $^{\circ}$ C／分の割合で昇温して、セル内部の温度と多孔質膜の電気抵抗を測定し、多孔質膜の電気抵抗が100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ に達した温度を細孔閉塞温度とした。

【0066】

【表1】

	多孔質膜の 細孔閉塞温度 (℃)	釘刺し試験による 電池の最高到達温度 (℃)		液漏れの有無	
		缶電池	袋電池	缶電池	袋電池
実施例 1	134	105	104	な し	な し
2	134	106	105	な し	な し
3	132	102	104	な し	な し
4	148	106	107	な し	な し
5	155	108	109	な し	な し
比較例 1	134	106	106	な し	あ り
2	な し	125	128	な し	な し
3	134	126	128	な し	な し
4	160以上	124	127	な し	な し

【0067】表1の結果から、本発明による電池においては、異常短絡時の電池の発熱を抑制することができ、また、液漏れがない。

フロントページの続き

(72)発明者 山村 隆
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

Fターム(参考) 5H021 EE04 HH06
5H029 AJ12 AK03 AL07 AM00 AM03
AM07 EJ12 HJ14